(19) 日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

## 特開平11-260835

(43) 公開日 平成11年 (1999) 9月24日

(51) Int. C l. 6  H 0 1 L 21/3 21/2 21/2 33/0	0 03		FI H01L	21/365 21/20 21/203 Z 33/00 C
審査訓	請求 未請求 請求項の数 6	FD		(全24頁)
(21) 出願番号	特願平10-167686 平成10年(1998)6月1日		(71) 出願人	000003067 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(22) LIMA LI	1 M210 T (1330) 0711 L		(72) 発明者	
(31) 優先権主張番号 (32) 優先日	平9 (1997) 7月11日			東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ ーディーケイ株式会社内
(33) 優先権主張国 (31) 優先権主張番号 (32) 優先日	日本 (JP) 特願平10-16368 平10 (1998) 1月12日		(72) 発明者	野口 隆男 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ ーディーケイ株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (JP)		(74) 代理人	弁理士 石井 陽一

#### (54) 【発明の名称】電子デバイス用基板

### (57) 【要約】

【課題】 Si基板上に、半導体膜等の機能膜として、 あるいはこのような機能膜の下地としての使用が可能 な、ウルツァイト型の結晶構造をもつエピタキシャル膜 が存在する電子デバイス用基板を提供する。

【解決手段】 Si単結晶基板の表面に、バッファ層を介して表面層を有し、前記バッファ層が、希土類元素の酸化物および/または酸化ジルコニウムを含む R-Zr系酸化物薄膜、A(希土類元素)、MnおよびOを含み、六方晶 YMnO3型構造をもつAMnO3系薄膜、AlおよびOを含むAlOx系薄膜、窒化チタン、窒化ニオブ、窒化タンタルおよび窒化ジルコニウムの1種以上を含むNaCl型窒化物薄膜のいずれかを少なくとも含み、前記表面層が、ウルツァイト型の酸化物および/または窒化物を含む電子デバイス用基板。

1

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも表面がSi単結晶からなる基板の表面に、バッファ層を介して表面層を有し、

前記バッファ層が、酸化物バッファ層および/または窒 化物バッファ層から構成されており、

前記酸化物バッファ層が、希土類元素(Sc およびYを含む)の酸化物および/または酸化ジルコニウムを主成分とするエピタキシャル膜であるR-Z r 系酸化物薄膜を含むか、A [Aは、希土類元素(Sc およびYを含む)である]、M n およびOを主成分とし、六方晶Y M 10 n O  $_3$  型の結晶構造を有するエピタキシャル膜である A M n O  $_3$  系薄膜を含むか、A l およびOを主成分とするエピタキシャル膜である A C A による A になる A による A による A による A による A による A になる A による A によ

前記室化物バッファ層が、窒化チタン、窒化ニオブ、窒化タンタルおよび窒化ジルコニウムの少なくとも1種を主成分とするエピタキシャル膜であるNaCl型窒化物薄膜を含むものであり、

前記表面層が、ウルツァイト型結晶構造を有する酸化物 エピタキシャル膜および/またはウルツァイト型結晶構 造を有する窒化物エピタキシャル膜を含むものである電 子デバイス用基板。

【請求項2】 前記表面層が、A1、GaおよびInから選択される少なくとも1種とNとを主成分とするA1GaInN系薄膜を含むか、酸化亜鉛を主成分とするZnO系薄膜を含むか、前記A1GaInN系薄膜および前記ZnO系薄膜を含む請求項1の電子デバイス用基板。

【請求項3】 前記AlGaInN系薄膜が半導体である請求項2の電子デバイス用基板。

【請求項4】 前記基板がSi(100) 面を表面に有するものであり、前記基板のSi(110) 面と前記表面層の(1-100) 面とが平行である請求項 $1\sim3$  のいずれかの電子デバイス用基板。

【請求項5】 前記表面層上、前記表面層中、前記バッファ層と前記表面層との間、または前記バッファ層中に 金属薄膜を有し、この金属薄膜が、Pt、Ir、Os、Re、Pd、RhおよびRuの少なくとも1種を主成分とするエピタキシャル膜である請求項1~4のいずれか 40の電子デバイス用基板。

【請求項6】 前記金属薄膜の(111)面または(001)面が基板表面と平行に配向している請求項5の電子デバイス用基板。

### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

ドなどの半導体発光素子、IC用のヒートシンク、光変調器、光スイッチ、OEIC (光・電子集積回路: opto-electronic integrated circuits)等の光学素子などに適用される電子デバイス用基板に関する。

2

#### [0002]

【従来の技術】半導体結晶基板であるSi基板上に、酸化物、窒化物などの機能膜を形成して集積化した電子デバイスが考案されている。例えば、半導体基板と誘電体薄膜とを組み合わせることにより、集積度のさらに高いLSI、SOI技術による誘電体分離LSIが検討されている。さらに、誘電体の一種である強誘電体からなる薄膜を用いると、不揮発性メモリ、赤外線センサ、光変調器および光スイッチ、OEIC等が構成可能である。また、半導体基板と超伝導体薄膜との組み合わせでは、SQUID、ジョセフソン素子、超伝導トランジスタ、電磁波センサ、超伝導配線LSIなどが構成可能であり、半導体基板と圧電体薄膜との組み合わせでは、SAW素子、コンボルバ、コリメータ、メモリ素子、イメージスキャナ、薄膜バルク共振器、フィルタなどが構成可能である。

【0003】これらの機能膜を用いた半導体デバイスにおいて、最適なデバイス特性を実現し、かつその再現性を確保するためには、半導体基板として単結晶を用いることが好ましい。多結晶体では粒界による物理量の撹乱のため、良好なデバイス特性を得ることが難しい。このことは機能膜についても同様であり、機能膜は単結晶にできるだけ近いエピタキシャル膜であることが望まれている。

【0004】応用的に価値のある主な圧電体の結晶構造 30 は、ZnO、AlNに代表されるようにウルツァイト型 をとっている。ウルツァイト型化合物のエピタキシャル 成長は、基板材料の結晶方位に大きく依存するので、立 方晶であるSi単結晶基板上に直接エピタキシャル成長 させることは難しい。

【0005】また、ZnO薄膜をSi基板上に直接エピタキシャル成長させようとすると、Si基板表面にSiO<sub>2</sub>層が形成されてしまう。Si基板表面にSiO<sub>2</sub>層が 存在すると、ZnO結晶が成長する際にSi 結晶の配列情報が伝達されなくなる。このため、成長したZnO薄膜は、C 軸配向の多結晶膜となってしまう。したがって、これまでSi 基板上にZnO薄膜をエピタキシャル成長させたという報告はない。

【0006】AIN薄膜をSi基板上に直接エピタキシャル成長させようとする試みについては、いくつかの報告がある。例えばJpn. J. Apl. Phys. vol. 20. L173 (1981)には、MOCVD(有機金属を用いた化学的気相成長)法を用い、Si基板の温度を1260℃としてAINをエピタキシャル成長させたことが報告されている。また、GaN系の発光素子用のバッファ層としてAINを用いた研究例が、いくつか報告されている。例えば質子通信

学会技術研究報告CPM92 1-13、P45 (1992) には、MOVPE (有機金属気相成長) 法により1100℃以上でエピタキシャル成長できることが報告されている。

【0007】これらのいずれの場合においても、AIN 薄膜の成長温度は1100℃以上と高い。AIN薄膜を1000℃以上で形成すると、AINの構成要素であるAIがSi基板と反応してアルミニウムシリサイドを形成しやすい。したがって、形成温度が1000℃以上となる場合には、アルミニウムシリサイドの生成を抑えるために細心の注意を払う必要があるので、量産性および 10 再現性が低くなってしまうという問題がある。

【0008】また、窒化ガリウム(GaN)、窒化アルミニウム(A1N)、窒化インジウム(InN)または窒化アルミニウム・ガリウム(A1GaN)あるいはそれらの混晶等のIII-V族窒化物半導体からなる薄膜は、電界効果型トランジスタ、LED(発光ダイオード)、レーザーダイオード等の窒化物半導体装置に利用されており、特に最近では、例えば日経エレクトロニクスno.674、p.79 (1996)に示されるように、これら窒化物半導体層の積層構造を含み、青色、緑色等の短い波長 20の光を発光するLEDが注目されている。

【0009】III-V族窒化物半導体層、例えばGaN 薄膜を用いた半導体素子では、GaN薄膜を形成するための基板として一般にサファイアが用いられている。しかし、サファイアはGaNと格子定数および熱膨張係数が大きく異なるため、基板とGaNとの界面からGaN 側に転位が導入されたり、GaN結晶が応力により変形を受けたりし、良質な結晶が得られないという問題がある。また、サファイア基板は劈開面を出して割ることが難しく、レーザーダイオードを作製する場合に端面の形 30 成が難しいという問題がある。また、サファイア基板はSi等の半導体基板と比べると高価であり、表面平坦性が悪いなどの問題もある。さらに、サファイア基板には、導電性がないという問題もある。

【0010】一方、Siも、GaNに対し格子定数差、 熱膨張係数差、格子構造の差が大きいため、Si単結晶 基板の上に良質のGaN薄膜を形成することは困難であ る。

【0011】GaN等の窒化物半導体からなる薄膜の結晶性を向上させるための提案として、例えば、特開平9-45960号公報には、サファイア基板やSi基板上にZnOバッファ層を介してInGaAIN層を設けることが記載されている。同公報では、Si基板上にZnOバッファ層をスパッタ法等により直接形成している。しかし、本発明者らの実験では、前述したように、Si基板上にZnOバッファ層を単結晶膜(本明細書におけるエピタキシャル膜)として形成することは実質的に不可能であり、結晶性および表面性に優れた膜とすることができないことがわかった。このため、このようなZnOバッファ層上には、良好な結晶性を有する窒化物半導

体層を形成することはできない。

【0012】また、特開平8-264894号公報には、 $Si \Leftrightarrow Si C$ 基板上に、 $Ca_xMg_{1-x}F_2$  ( $0 \le x \le 1$ ) 層および $Mg_1Ca_{3-t}N_2$  ( $0 \le t \le 3$ ) 層の少なくとも一方を形成し、この上に $Ga_yIn_zAl_{1-y-z}N$  ( $0 \le y$ ,  $z \le 1$ ) 層を形成した半導体素子が記載されている。同公報では、表面の平坦性が高い $Si \Leftrightarrow Si$  C等を用いることができ、かつ良質のGaInAIN 層を形成できることを効果としている。しかし、本発明者らの実験によれば、Si基板上に形成した $Ca_xMg_{1-x}F_z$  層や $Mg_1Ca_{3-t}N_z$  層は、結晶性および表面性が不十分であることがわかった。このため、これらの層の上には、良好な結晶性を有する窒化物半導体層を形成することはできない。

【0013】また、Si基板上にGaN薄膜を形成する際に、バッファ層としてAlN薄膜やSiC薄膜を利用することも知られている [J.Cryst.Growth 128,391(1993) およびJ.Cryst.Growth 115,634(1991)]。しかし、本発明者らの実験によれば、Si基板上に直接形成したAlN薄膜やSiC薄膜は、結晶性および表面性が不十分であることがわかった。このため、これらの薄膜の上には、良好な結晶性を有する窒化物半導体層を形成することはできない。

[0014]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、Si基板上に、半導体膜等の機能膜として、あるいはこのような機能膜の下地としての使用が可能な、ウルツァイト型の結晶構造をもつエピタキシャル膜が存在する電子デバイス用基板を提供することである。

[0015]

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記 $(1) \sim (6)$  のいずれかの構成により達成される。

少なくとも表面がSi単結晶からなる基板の表 **面に、バッファ層を介して表面層を有し、前記バッファ** 層が、酸化物バッファ層および/または窒化物バッファ 層から構成されており、前記酸化物バッファ層が、希土 類元素(ScおよびYを含む)の酸化物および/または 酸化ジルコニウムを主成分とするエピタキシャル膜であ るR-Ζr系酸化物薄膜を含むか、Α [Aは、希土類元 素 (ScおよびYを含む)である]、MnおよびOを主 成分とし、六方晶YMnOa型の結晶構造を有するエピ タキシャル膜であるAMnO<sub>3</sub>系薄膜を含むか、Alお よび〇を主成分とするエピタキシャル膜であるAIOx 系薄膜を含むか、前記R-Zr系酸化物薄膜と、前記A MnO<sub>3</sub>系薄膜および/または前記AIO<sub>x</sub>系薄膜とを含 むものであり、前記窒化物バッファ層が、窒化チタン、 窒化ニオブ、窒化タンタルおよび窒化ジルコニウムの少 なくとも1種を主成分とするエピタキシャル膜であるN a C 1 型窒化物薄膜を含むものであり、前記表面層が、 50 ウルツァイト型結晶構造を有する酸化物エピタキシャル

膜および/またはウルツァイト型結晶構造を有する窒化 物エピタキシャル膜を含むものである電子デバイス用基 板。

- (2) 前記表面層が、AI、GaおよびInから選択される少なくとも1種とNとを主成分とするAIGaInN系薄膜を含むか、酸化亜鉛を主成分とするZnO系薄膜を含むか、前記AIGaInN系薄膜および前記ZnO系薄膜を含む上記(1)の電子デバイス用基板。
- (3) 前記AIGaInN系薄膜が半導体である上記 (2) の電子デバイス用基板。
- (4) 前記基板がSi (100) 面を表面に有するものであり、前記基板のSi (110) 面と前記表面層の(1-100) 面とが平行である上記(1)  $\sim$  (3) のいずれかの電子デバイス用基板。
- (5) 前記表面層上、前記表面層中、前記バッファ層と前記表面層との間、または前記バッファ層中に金属薄膜を有し、この金属薄膜が、Pt、Ir、Os、Re、Pd、Rh およびRu の少なくとも 1 種を主成分とするエピタキシャル膜である上記(1)~(4)のいずれかの電子デバイス用基板。
- (6) 前記金属薄膜の(111)面または(000 1)面が基板表面と平行に配向している上記(5)の電子デバイス用基板。

#### [0016]

【作用および効果】ウルツァイト型化合物からなる薄膜を、Si基板上に直接エピタキシャル成長させようとすると、Si基板表面は非常に反応性に富むためにエピタキシャル成長前に不要な化合物が形成され、これがウルツァイト型化合物のエピタキシャル成長を妨げる。例えばウルツァイト型化合物としてZnOを用いる場合、ZnOがエピタキシャル成長する前に、Si表面に非晶質の $SiO_2$ 層が薄く形成され、ZnOのエピタキシャル成長を妨げる。また、ウルツァイト型化合物としてAIN等の窒化物を用いる場合、窒化物が成長する前に、Si表面に非晶質のSiN層が薄く形成され、II 目標とする窒化物のエピタキシャル成長を妨げる。

【0017】そこで、本発明では、Si表面を有する基板上にバッファ層を設け、このバッファ層上にウルツァイト型化合物薄膜(表面層)を形成する。バッファ層には、上記した $AMnO_3$ 系薄膜、R-Zr 系酸化物薄膜、 $AlO_x$ 系薄膜、NaCl 型窒化物薄膜を用いる。このバッファ層は、Si 基板上に、高結晶性かつ表面型性に優れる薄膜として形成することが可能である。そして、上記バッファ層を構成する材料は、ウルツァイト型化合物と結晶構造および格子定数が共に近似しているため、上記バッファ層を介することにより、上記ZnO 系薄膜や上記AlGalnN 系薄膜などのウルツァイト型の結晶構造をもつ薄膜を、Si 基板上にエピタキシャル膜として形成することが可能となる。

【0018】したがって、本発明によれば、品質の高い 50

大径の単結晶が容易に得られ、しかも単結晶の中でも極めて安価なSi基板上に、ウルツァイト型化合物からなるエピタキシャル膜が存在する電子デバイス用基板を得ることができる。ZnO、AlN、GaN、InN等のウルツァイト型化合物は圧電性を示すので、本発明の電子デバイス用基板は、SAW素子、コンボルバ、薄膜バルク共振器、各種フィルタ、レゾネータに適用できる。

層自体を窒化物半導体層とすることにより、LEDやレーザーダイオードに適用される窒化物半導体装置を構成することができる。Si単結晶基板は劈開しやすいため、本発明の電子デバイス用基板は、レーザーダイオー

ド等のレーザー素子への応用に特に適している。

また、表面層の上に窒化物半導体層を形成するか、表面

【0019】また、本発明では、Si(111)基板だけでなくSi(100)基板を用いた場合でも、結晶性が良好で表面が平坦なウルツァイト型化合物薄膜を形成できるため、Si(100)基板の使用が可能である。Siは(110)面が劈開性を示し、また、本発明では、Si(100)基板とウルツァイト型化合物薄膜との面方位の関係を、Si(100)//ウルツァイト型化合物(0001)かつSi(110)//ウルツァイト型化合物(1-100)とすることが可能なので、基板とウルツァイト型化合物薄膜とで劈開面を一致させることができ、例えばレーザー素子に適用する場合に有利である。なお、(1-100)における「-1」は、上線を付した1を意味する。

【0020】本発明で用いるSi単結晶基板は、サファイア基板やSiC単結晶基板に比べ安価であるため、安価な電子デバイス用基板が実現できる。

30 【0021】本発明において、半導体化したウルツァイト型窒化物を表面層に用いれば、窒化物半導体薄膜を有する半導体基板を提供できる。

【0022】本発明の電子デバイス用基板は、LEDやレーザーダイオードのほか、前述したように、不揮発性メモリ、赤外線センサ、光変調器、光スイッチ、OEIC、SQUID、ジョセフソン素子、超伝導トランジスタ、電磁波センサ、超伝導配線LSI、SAW素子、コンボルバ、コリメータ、メモリ素子、イメージスキャナ、薄膜バルク共振器、各種フィルタなどの様々なデバイスに適用可能である。

【0023】本発明では、バッファ層の上や中、および表面層の上や中に、高結晶性かつ表面平坦性の良好な金属薄膜を形成することができる。しかも、この金属薄膜上に形成したバッファ層やウルツァイト型化合物薄膜は、エピタキシャル膜となる。この金属薄膜は電極層や反射層として利用できるので、本発明では、電子デバイス用基板に、特性低下を招くことなく電極層や反射層を組み込むことができる。

[0024]

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態につい

て詳細に説明する。

【0025】本発明の電子デバイス用基板は、少なくと も表面がSi単結晶である基板表面上にバッファ層を有 し、このバッファ層上に、表面層を有する。バッファ層 は、AMnO3系薄膜、R-Zr系酸化物薄膜、AlOx 系薄膜およびNaCl型窒化物薄膜から選択され、表面 層は、AIGaInN系薄膜やZnO系薄膜などのウル ツァイト型化合物薄膜から選択される。また、表面層の 上もしくは中、バッファ層と表面層との間、またはバッ ファ層中には、必要に応じて金属薄膜が設けられる。各 10 薄膜の詳細については、後に説明する。

【0026】本発明の電子デバイス用基板の構成例を、 図1の(a)~(e)に示す。図1(a)に示す電子デ バイス用基板20は、Si単結晶基板2上に、バッファ 層21と表面層22とをこの順で有する。図1(b)に 示す電子デバイス用基板20は、表面層22上に金属薄 膜23を有するほかは図1(a)に示すものと同様であ る。図1 (c)に示す電子デバイス用基板20は、表面 層22中に金属薄膜23を有するほかは図1(a)に示 すものと同様である。図1 (d) に示す電子デバイス用 基板20は、バッファ層21と表面層22との間に金属 薄膜23を有するほかは図1(a)に示すものと同様で ある。図1(e)に示す電子デバイス用基板20は、バ ッファ層21中に金属薄膜23を有するほかは図1 (a) に示すものと同様である。

【0027】バッファ層21が、2種以上の薄膜からな る積層構造である場合、各薄膜の積層順は特に限定され ないが、R-Zr系酸化物薄膜を含む場合には、R-Z r系酸化物薄膜を基板側に設けることが好ましい。な お、図1 (c) の表面層や図1 (e) のバッファ層のよ 30 うに金属薄膜を挟んで2層に分かれた構成とする場合、 上下の層の組成は同一であってもよく、異なっていても よい。

【0028】本発明では、このように、Si単結晶基板 上にウルツァイト型化合物薄膜を形成するに際し、両者 の間に所定のバッファ層を介在させる。以下、バッファ 層として前記各薄膜を用いる理由を説明する。

【0029】2層の薄膜を連続して形成する場合、下地 となる薄膜(以下、下地薄膜という)とその上に成長す る薄膜(以下、成長薄膜という)との間の格子の不整合 度は、ミスマッチ度で表される。例えば、下地薄膜構成 材料のバルク体の格子定数をd subとし、成長薄膜構成 材料のバルク体の格子定数をdepiとすれば、ミスマッ チ度δ(単位:%)は、

 $\delta$  (%) = [ (d<sub>epi</sub>-d<sub>sub</sub>) /d<sub>sub</sub>] × 100 で表される。成長薄膜の格子定数が下地薄膜のそれより 大きければ、 $\delta$ は正の値となる。一方、 $\delta$ が負の場合、 下地薄膜の格子定数が成長薄膜のそれよりも大きいこと になる。  $\delta = 0$  である場合には、下地薄膜と成長薄膜と の格子が一致している、すなわち格子が完全に整合して 50 ≤x+y≤1)で表される組成をもつウルツァイト型結

8

いることになる。δの符号にかかわらず、δの値が大き いほど格子不整合度が大きく、格子不整合に起因する歪 みや欠陥等が結晶に導入されやすくなるので、好ましく

【0030】AIN薄膜等のウルツァイト型化合物薄膜 をSi基板上に直接形成する場合、エピタキシャル成長 時の両結晶の関係は、Si [111] //AIN [000 1] とすると、Si(111) 面内の格子定数は0.3 84nm、AIN (0001) 面内の格子定数 (a軸の格 子定数) は0.311nmなので、ミスマッチ度 $\delta$ は-19. 0%と大きくなる。

【0031】これに対し、本発明におけるバッファ層と してR-Zr系酸化物薄膜、例えばYSZ(ZrO₂に Yを添加した安定化ジルコニア)薄膜を用いる場合、Y SZ結晶は、通常、立方晶であり、そのa軸の格子定数 は0.520nmなので、図2に示すようにYSZ(11 1) 面内の格子定数は0.368nmとなり、YSZ(1 11) 面内の格子がA1N(0001) 面内の格子と整 合して、そのときの $\delta$ は-15.5%となる。したがっ て、Si基板上にYSZ薄膜からなるバッファ層を設け ることにより、Si基板上にAIN薄膜を直接形成した 場合に対しミスマッチ度が改善され、AIN薄膜をエピ タキシャル膜として形成することが可能となる。

【0032】また、バッファ層として上記YSZを用 い、ウルツァイト型化合物薄膜としてGaN薄膜を用い る場合、YSZ(111)面内の格子とGaN(000 1) 面内の格子(格子定数 0.319 nm) とが整合し、 そのときの $\delta$ は-13. 3%と小さくなる。

【0033】また、YSZに替えて $Yb_2O_3$ 、Lu 203、Sc203を用いれば、(111)面内の格子定数 はそれぞれ0.3679nm、0.3674nm、0.34 81nmとなり、GaN(0001)面とのマッチングは さらに良好となる。

【0034】また、YSZに替えてTiN、ZrNを用 いれば、(111)面内の格子定数はそれぞれ0.30 Onm、O. 326nmとなり、GaN (0001) 面との ミスマッチ度はそれぞれ+6.33%、-2.15%と 極めて小さくなる。

【0035】また、ウルツァイト型化合物薄膜として上 記GaN薄膜を用い、バッファ層としてAMnO3系薄 膜、例えばHoMnOa薄膜を用いると、HoMnO 3(0001) 面内の格子定数は0.614nmであり、 この格子は1/2でGaN(0001) 面内の格子と整 合し、そのときのδは+3.91%と極めて小さくな

【0036】本発明の電子デバイス用基板を利用した窒 化物半導体装置では、表面層の上に、窒化物半導体層や その下地となる窒化物層が形成される。これらの窒化物 層は、一般に $Ga_xIn_yAl_{1-x-y}N(0 \le x \le 1, 0)$ 

晶から構成されるので、表面層との間で格子整合性が極めて良好となる。具体的には、表面層として用いられるZnO系薄膜およびAlGaInN系薄膜の構成材料、例えばZnO結晶およびAlN結晶では、(0001)面内の格子定数がそれぞれ0.325nmおよび0.311nmであり、窒化物半導体層またはその下地層にGaNを用いる場合には、表面層の(0001)面内の格子がGaN(0001)面内の格子と整合し、そのときの $\delta$ はZnOでは-1.85%、AlNでは+2.57%と極めて小さくなる。

【0037】また、金属薄膜の構成材料、例えばPt 結晶では、 (111) 面内の格子定数が0.554 nmである。この格子は1/2 でGaN(0001) 面内の格子と整合し、そのときの $\delta$  は+15.1%と小さいので、表面層の下や上に金属薄膜を設けても、電子デバイス用基板表面の結晶性はほとんど乱れない。

【0038】また、組成の異なる2種以上の薄膜の積層 体からなるバッファ層、および、厚さ方向で組成が徐々 に変化する傾斜構造膜であるバッファ層では、バッファ 層最表面の結晶格子と、ウルツァイト型化合物からなる 表面層の結晶格子のミスフィットをさらに小さくするこ とが可能なので、結晶性のより高い表面層の形成が可能 となる。例えば(111)配向のYS2からなるバッフ ァ層上に(0001)配向のAINからなる表面層を形 成した場合のδは、上記したように-15.5%である が、バッファ層をYSZ薄膜とZrN薄膜(NaCl型 窒化物薄膜) との積層構造として、AIN薄膜にZrN 薄膜が接する構成とすることにより、δをより小さくす ることができる。 ZrNのa軸の格子定数は0.461 nmなので、2 r N 膜における (111) 面内の格子定数 30 t,  $(2^{1/2} \times 0.461) / 2 = 0.326$ nm tる。この格子はAIN(0001)面内の格子と整合 し、そのときのδは-4. 6%となるので、ミスマッチ 度を大きく改善することができる。

【0039】バッファ層を積層構造とすることによる効果は、ミスマッチ度の改善に限らず、例えば、薄膜積層構造体全体の応力の減少や、電子デバイス用基板の特性改善(温度特性の改善等)などが挙げられる。

【0040】このように本発明では、Si基板上に所定のバッファ層を介してウルツァイト型化合物薄膜を形成 40 することにより、Si基板上に直接ウルツァイト型化合物薄膜を形成した場合に比べ格子不整合度が小さくなるので、結晶性の高いウルツァイト型化合物からなる表面層を形成することができる。

【0041】次に、本発明の電子デバイス用基板を構成する基板および各薄膜の構成について詳細に説明する。

### 【0042】 基板

基板には、Si単結晶を表面に有するものを用いる。基板表面は、Si単結晶の(111)面または(100)面から構成されていることが好ましく、特に(111)

面から構成されていることが好ましい。また、条件によっては基板上に形成される各種薄膜にクラックが生じる場合があるが、基板の厚さを好ましくは $10\sim100\mu$ 

m程度、より好ましくは $25\sim75\mu$ m程度と薄くすることにより、このようなクラックの発生を抑えることができる。

10

#### 【0043】バッファ層

結晶性の高い表面層を形成するためには、バッファ層 は、結晶性および表面平坦性に優れるものであることが 10 好ましい。具体的には、バッファ層を構成する薄膜は、 X線回折による(111)面の反射のロッキングカーブ の半値幅が1.50°以下となる程度の結晶性を有して いることが好ましい。また、バッファ層を構成する薄膜 の表面性を、AFM(原子間力顕微鏡)により測定され る表面粗さRz(十点平均粗さ、基準長さ500nm)で 表したとき、Rzは、好ましくは2nm以下、より好まし くは0.60nm以下である。なお、このような表面粗さ は、表面の好ましくは80%以上、より好ましくは90 %以上、さらに好ましくは95%以上の領域で実現して いることが望ましい。上記表面粗さは、基板全面にわた って薄膜を形成したときに、面積10cm<sup>2</sup>以上の領域に わたって平均に分布した任意の10箇所以上を測定して の値である。本明細書において、薄膜表面の例えば80 %以上でRzが2nm以下であるとは、上記のように10 箇所以上を測定したときにその80%以上の箇所でRz が2nm以下であることを意味する。なお、表面粗さRz は、JIS B 0610に規定されている。

【0044】バッファ層を構成する薄膜におけるロッキングカーブの半値幅およびRzの下限値は特になく、小さいほど好ましいが、現在のところ、ロッキングカーブの半値幅の下限値は、一般に0.7°程度、特に0.4°程度、上記Rzの下限値は0.10m程度である。

【0045】なお、バッファ層を構成する薄膜のRHE ED像がストリークであって、しかもシャープである場合、その薄膜は結晶性および表面平坦性が優れていることになる。このことは、表面層や金属薄膜など他の薄膜についても同様である。

【 0 0 4 6 】次に、バッファ層を構成する各薄膜について、具体的に説明する。

### 0 【0047】AMnO₃系薄膜

【0.048】  $AMnO_3$ 系薄膜を構成する $AMnO_3$ 系材料において、原子比A/Mnは、好ましくは0.8~1.2、より好ましくは0.9~1.1である。A/M nをこの範囲とすることにより、 $AMnO_3$ 系薄膜の結晶性および表面性が良好となる。 $AMnO_3$ 系薄膜は、50 その上に良質の窒化物薄膜を形成するためのバッファ層

であるため、高結晶性でかつ表面性に優れることが要求される。なお、 $AMnO_3$ 系材料には、通常、酸素欠陥または過剰な酸素が存在するので、Mnに対するOの比率は、通常、 $2.7\sim3.3$ 程度である。

【0049】AMnO3系材料には、六方晶系の結晶構造を持つものと斜方晶系の結晶構造を持つものとがあるが、本発明では、六方晶系のAMnO3系材料を用いる。本発明では六方晶系のGaInAlN系窒化物薄膜を形成する必要があるため、格子を整合するためには、AMnO3系薄膜も六方晶系の結晶材料から構成する必要がある。

【0050】  $AMnO_3$ 系材料におけるAとしては、例えばY、Ho、Er、Yb、TmおよびLuの少なくとも1種が好ましい。すなわち、 $AMnO_3$ 系材料として、Aの異なる2種以上の $AMnO_3$ を含む固溶体を用いてもよい。

【0051】AMnO3系薄膜は、基板と平行にc面が配向した薄膜、すなわち(0001)配向膜であり、好ましくはc面単一配向膜、より好ましくはエピタキシャル膜である。単一配向膜は、結晶性および表面性が良好 20であるため好ましく、エピタキシャル膜は、結晶性および表面性がさらに優れるので、より好ましい。

【0052】なお、本明細書における単一配向膜とは、 X線回折による測定を行ったとき、目的とする面以外の ものの反射のピーク強度が目的とする面の最大ピーク強度の10%以下、好ましくは5%以下である膜である。 例えば、 (0001) 単一配向膜、すなわちc面単一配向膜は、膜の $2\theta-\theta$  X線回折で (000L) 面反射の最大ピーク強度の10%以下、好ましくは5%以下の膜である。 なお、本明細書において (000L) は、 (0001) や (0002) などの等価な面を総称する表示である。また、例えば (111) 単一配向膜は、 (LLL) 面以外の反射ピークの強度が、 (LLL) 面反射の最大ピーク強度の10%以下、好ましくは5%以下の膜である。なお、 (LLL) は、 (111) や (222) などの等価な面を総称する表示である。

【0053】また、本明細書におけるエピタキシャル膜とは、上記単一配向膜において、膜面内をX-Y面とし、膜厚方向をZ軸としたとき、結晶がX軸、Y軸およ 40 びZ軸方向にともに揃って配向しているものである。このような配向は、RHEED評価でスポットまたはストリークパターンを示すことで確認できる。なお、RHE EDとは、反射高速電子線回折(Reflection High Ener gy Electron Diffraction)であり、RHEED評価は、膜面内における結晶軸の配向の指標である。

【0054】  $AMnO_3$ 系薄膜の厚さは、好ましくは 1 酸化ジルコニウム薄膜において、酸素および 2r を除く  $\sim 1000$  nm、より好ましくは  $3\sim 50$  nmである。 AM 構成元素は、通常、希土類元素や P などである。 なお、  $nO_3$  系薄膜が薄すぎると、均質な連続膜とすることが 2r の比率の上限は、現在のところ 99.99 no 1 % 程度 困難となり、厚すぎると、優れた表面性が得られにくく 50 である。また、現在の高純度化技術では  $2rO_2$ と Hf

なる。 【 0 0 5 5 】 <u>R - Z r 系酸化物薄膜</u>

R-Zr系酸化物薄膜は、単独でバッファ層として用いてもよく、他の酸化物バッファ層(AMnO $_3$ 系薄膜、AlO $_x$ 系薄膜)や窒化物バッファ層(NaCl型窒化物薄膜)と積層してバッファ層としてもよい。バッファ層を積層構造とする場合、R-Zr系酸化物薄膜は、バッファ層内の他の薄膜の下地層として設けることが好ましい。R-Zr系酸化物薄膜を下地層として設けることにより、前記他の薄膜の剥離を防ぐことができる。また、R-Zr系酸化物薄膜は、前記他の薄膜との格子整合性が良好であるため、特に、前記他の薄膜を比較的厚く形成する場合には、前記他の薄膜のエピタキシャル成長を助け、その結晶性向上に寄与する。ただし、前記他の薄膜が比較的薄い場合には、R-Zr系酸化物薄膜を設けなくても、前記他の薄膜の結晶性は良好となる。

【0056】R-Zr系酸化物薄膜は、希土類元素(ScおよびYを含む)の酸化物および/または酸化ジルコニウムを主成分とするエピタキシャル膜である。

【0057】希土類元素の酸化物は、 $Yb_2O_3$ 、 $Tm_2O_3$ 、 $Er_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Ho_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $Dy_2O_3$ 、 $Tb_2O_3$ 、 $Pr_2O_3$ 、 $Nd_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $Eu_2O_3$ 、 $Sm_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $Sc_2O_3$ または $Lu_2O_3$ から構成されることが好ましく、前述した格子定数のマッチングを考慮すると、 $Yb_2O_3$ 、 $Sc_2O_3$ または $Lu_2O_3$ から構成されることがより好ましい。なお、希土類元素の酸化物は、これらから選択される2種以上の酸化物の固溶体から構成されていてもよい。希土類元素を2種以上含むとき、その比率は任意である。なお、これらの酸化物は、化学量論組成から偏倚していてもよい。

【0058】酸化ジルコニウムは、組成が実質的にZrO₂であることが好ましいが、化学量論組成から偏倚していてもよい。

【0059】R-2r系酸化物薄膜が希土類元素酸化物 と酸化ジルコニウムとの固溶体である場合、固溶比率は 任意である。ただし、表面平坦性を良好にするために は、R-Zr系酸化物薄膜を、実質的に希土類元素酸化 物から構成するか、実質的に酸化ジルコニウムから構成 することが好ましい。また、酸化ジルコニウムを主成分 とする場合、酸化ジルコニウムの純度が高いほど絶縁抵 抗も高くなり、リーク電流も小さくなることから、絶縁 特性を必要とする場合には好ましい。酸化ジルコニウム を主成分とする場合には、薄膜中の酸素を除く構成元素 中におけるZrの比率は、好ましくは93mol%超、より 好ましくは95mol%以上、さらに好ましくは98mol%以 上、最も好ましくは99.5mol%以上である。高純度の 酸化ジルコニウム薄膜において、酸素およびZrを除く 構成元素は、通常、希土類元素やPなどである。なお、 Zrの比率の上限は、現在のところ99.9mol%程度 O2との分離は難しいので、ZrO2の純度は、通常、Z r+Hfでの純度を指している。したがって、本明細書 におけるZrO₂の純度は、HfとZrとを同元素とみ なして算出された値であるが、HfO2は本発明におけ るR-Zr系酸化物薄膜においてZrOoと全く同様に 機能するため、問題はない。

【0060】R-Zr系酸化物薄膜には、特性改善のた めに添加物を導入してもよい。例えば、CaやMgなど のアルカリ土類元素をドーピングすると、膜のピンホー ルが減少し、リークを抑制することができる。また、A 10 l およびSiは、膜の抵抗率を向上させる効果がある。 さらに、Mn、Fe、Co、Niなどの遷移元素は、膜 中において不純物による準位(トラップ準位)を形成す ることができ、この準位を利用することにより導電性の 制御が可能になる。

【0061】R-Zr系酸化物薄膜は、AMnO3系薄 膜または表面層に対し格子定数のマッチングが良好であ る必要があり、AMnO3系材料および表面層構成材料 はいずれも六方晶系の結晶から構成されるため、R-Z r系酸化物薄膜は、(111)配向のエピタキシャル膜 20 から構成されることが好ましい。ただし、後述する金属 薄膜は、下地となる薄膜が(001)配向であっても (111)配向となるため、R-Zr系酸化物薄膜上に 金属薄膜を設ける場合には、R-Zr系酸化物薄膜が (001)配向の薄膜であってもよい。

【0062】R-Zr系酸化物薄膜のうち希土類元素酸 化物薄膜は、Si(111)基板上に形成する場合でも Si (100) 基板上に形成する場合でも (111) 配 向となる。なお、Si (100) 基板上に形成する場合 には、希土類元素酸化物薄膜をPr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から構成するこ とが好ましい。Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から構成することにより、結晶 性の高い薄膜が得られる。一方、R-Zr系酸化物薄膜 のうち酸化ジルコニウム薄膜は、Si(111)基板上 では(111)配向となるが、Si(100)基板上で は(001)配向となる。

【0063】R-Zr系酸化物薄膜の好ましい厚さは用 途によって異なるが、好ましくは5~500nm、より好 ましくは10~50nmである。R-Zr系酸化物薄膜 は、その結晶性、表面性、絶縁性を損なわない程度に薄 いことが好ましいが、R-Zr系酸化物薄膜を絶縁層と して用いる場合には、10~500m程度のものが好ま しい。

【0064】なお、R-Zr系酸化物薄膜は、組成の異 なる2種以上の薄膜を積層したものであってもよく、厚 さ方向において組成が徐々に変化する傾斜構造膜であっ てもよい。

#### 【0065】A1O<sub>x</sub>系薄膜

AIOx系薄膜は、AIおよびOを主成分とするエピタ キシャル膜である。AIOx系薄膜は、X線回折による

14 しての効果が得られると考えられる。xの値は、通常、 1.0~1.7であることが好ましい。

【0066】なお、A I O<sub>x</sub>系薄膜は、S i (111) 基板上に直接形成するか、(111)配向の酸化物バッ ファ層の上に形成する。いずれの場合も、AIO、系薄 膜は(111)配向のエピタキシャル膜となる。

【0067】A1Ox系薄膜の厚さは、好ましくは5~ 500nm、より好ましくは $5\sim20$ nmである。 $A1O_x$ 系薄膜は、その結晶性、表面性を損なわない程度に薄い ことが好ましい。

【0068】なお、A1Ox系薄膜は、組成の異なる2 種以上の薄膜を積層したものであってもよく、厚さ方向 において組成が徐々に変化する傾斜構造膜であってもよ 610

#### 【0069】NaC1型窒化物薄膜

NaCl型窒化物薄膜は、窒化チタン、窒化ニオブ、窒 化タンタルおよび窒化ジルコニウムから選択される1種 から構成されるか、これらの2種以上を含む固溶体から 構成されるエピタキシャル膜である。

【0070】NaC1型窒化物薄膜が2種以上の窒化物 の固溶体から構成される場合、窒化物の構成比率は任意 である。なお、NaCI型窒化物薄膜に含まれる窒化物 は、化学量論組成から偏倚していてもよい。

【0071】NaCl型窒化物薄膜は、その上に形成さ れるウルツァイト型化合物からなる表面層との間で、格 子定数を好ましくマッチングさせることにより、結晶性 の高い表面層を形成する役割を果たす。NaCI型窒化 物薄膜に接して形成される表面層は六方晶なので、Na C 1 型窒化物薄膜は基板表面と平行に(111)面が配 向したエピタキシャル膜であることが好ましい。

【0072】なお、NaCl型窒化物薄膜は、Si(1 11) 基板上に直接形成するか、(111)配向の酸化 物バッファ層の上に形成する。いずれの場合も、NaC 1型窒化物薄膜は(111)配向のエピタキシャル膜と

【0073】NaCl型窒化物薄膜の好ましい厚さは、 好ましくは5~500nm、より好ましくは10~50nm である。NaC1型窒化物薄膜は、その結晶性、表面性 を損なわない程度に薄いことが好ましい。

【0074】なお、NaCI型窒化物薄膜は、組成の異 なる2種以上の薄膜を積層したものであってもよく、厚 さ方向において組成が徐々に変化する傾斜構造膜であっ てもよい。

#### 【0075】 表面層

表面層は、ウルツアイト型の結晶構造を有する化合物か ら構成されるエピタキシャル膜であり、好ましくは、基 板表面と平行に(0001)面が配向したものである。

【0076】本発明では、表面にSi(100)面を有 する基板と、前述した(111)配向のR-Zr系酸化 分析から $\gamma-A$   $1_2$ O<sub>3</sub>型構造をとるときにパッファ層と 50 物薄膜等のパッファ層や後述する(1 1 1 ) 配向の金属

薄膜とを利用することにより、基板と表面層との間にお ける結晶格子の関係を、Si(100)//ウルツアイト 型化合物(0001)かつSi(110)//ウルツアイ ト型化合物(1-100)とすることができる。したが って、本発明は、結晶の劈開を利用して製造されるデバ イスへの応用に特に適する。

【0077】高特性の電子デバイス用基板を製造するた めには、表面層が結晶性および表面平坦性に優れるもの であることが好ましい。具体的には、表面層は、X線回 折における(0001)面の反射のロッキングカーブの 半値幅が2.50°以下となる程度の結晶性を有してい ることが好ましい。また、表面層の表面性を、AFM (原子間力顕微鏡) により測定される表面粗さ R z (十 点平均粗さ、基準長さ500mm)で表したとき、Rz は、好ましくは20nm以下、より好ましくは10nm以下 である。なお、このような表面粗さは、表面の好ましく は80%以上、より好ましくは90%以上、さらに好ま しくは95%以上の領域で実現していることが望まし い。上記表面粗さは、基板全面にわたって表面層を形成 したときに、面積10cm<sup>2</sup>以上の領域にわたって平均に 分布した任意の10箇所以上を測定しての値である。

【0078】表面層におけるロッキングカーブの半値幅 およびRzの下限値は特になく、小さいほど好ましい が、現在のところ、ロッキングカーブの半値幅の下限値 は、一般に1.7°程度、特に1.0°程度、上記Rz の下限値は0.10nm程度である。

【0079】なお、表面層の表面を研磨して、平坦性を 向上させてもよい。研磨には、アルカリ溶液等を用いる 化学的研磨、コロイダルシリカ等を用いる機械的研磨、 化学的研磨と機械的研磨との併用などを利用すればよ い。このような研磨は、表面層以外の各層に対して行っ てもよい。

【0080】表面層の厚さは、好ましくは $5\,\mathrm{nm}\sim50\,\mu$ m、より好ましくは 0 .  $5 \sim 10 \mu m$ である。表面層が薄 すぎると、用途によっては高特性の電子デバイス用基板 が得られなくなる。一方、表面層が厚すぎると、生産性 が低くなる。なお、本発明の電子デバイス用基板をSA W素子用の基板に適用する場合、表面層を伝搬する弾性 表面波が伝搬速度の遅いSi基板の影響を受けないよう に、表面層の厚さを3μπ程度以上とすることが好まし 610

【0081】表面層は、組成の異なる2種以上の薄膜を 積層したものであってもよく、厚さ方向において組成が 徐々に変化する傾斜構造膜であってもよい。

【0082】表面層の組成は特に限定されず、目的とす る電子デバイス用基板に必要な特性が得られるように適 **宜決定すればよい。例えば、組成によって格子定数およ** び熱膨張係数を調整することが可能なので、電子デバイ ス用基板上に形成する薄膜の格子定数や熱膨張係数に応 じた組成を選択すればよい。ただし、好ましくは、以下 50 方晶からずれた結晶となることもある。なお、(11

16

に説明するAIGaInN系薄膜またはZnO系薄膜か ら表面層を構成する。

### 【0083】AIGaInN系薄膜

AlGaInN系薄膜は、Al、GaおよびInから選 択される少なくとも1種とNとを主成分とし、ウルツァ イト型の結晶構造を有するエピタキシャル膜である。

【0084】AIGaInN系薄膜の組成は特に限定さ れないが、実質的にGaxInyAl<sub>1-x-y</sub>N(0≤x≤ 1、0≤x+y≤1) で表される組成を有することが好 ましい。

【0085】AlGaInN系薄膜は、n型やp型の半 導体膜としてもよい。半導体化した場合には、後述する 窒化物半導体装置の一部として利用することができる。 半導体化を行う場合には、例えばSiやMgなど、Ga x I nyA l<sub>1-x-y</sub>Nの半導体化において公知のドーピン グ元素を添加すればよい。また、P-N接合やダブルへ テロ接合をもつように多層化した構成としてもよい。

#### 【0086】 ZnO系薄膜

ZnO系薄膜は、酸化亜鉛を主成分とし、好ましくは実 20 質的にZnOから構成される。

#### 【0087】金属薄膜

金属薄膜を設ける理由は、以下の通りである。本発明の 電子デバイス用基板において、金属薄膜は主に電極とし て機能する。ZnOやAlNなどのウルツァイト型化合 物薄膜を機能膜として利用した電子部品、たとえば、光 変調器、薄膜バルク共振器などでは、機能膜の厚さ方向 に電界を印加することにより、部品としての諸機能が発 現する。このような用途では、機能膜の下側に電極が必 要となる。また、LEDやレーザーダイオード等の発光 30 素子では、高輝度化が重要である。半導体薄膜の高品質 化によっても高輝度化は達成可能であるが、素子中に発 光光を反射する機能を設ければ、高輝度化を容易に達成 できることがある。例えば、反射層として働く薄膜を素 子中の適当な位置に配置して、素子外部への発光の放出 を助長することが可能である。本発明における金属薄膜 は、このような反射層として機能させることができる。 また、金属薄膜は、薄膜積層体中において応力を吸収す る役割を果たすので、金属薄膜の上に形成される薄膜の クラック発生を防ぐ効果も示す。

【0088】また、金属薄膜は、その上に形成される薄 膜との間で格子定数を好ましくマッチングさせることに より、結晶性の高い薄膜を形成する役割を果たす。この ためには、金属薄膜は上記したR-Zr系酸化物薄膜と 同様に結晶性および表面平坦性に優れることが好まし

【0089】金属薄膜は、基本的に立方晶または六方晶 から構成され、膜面と平行に(111)面または(00 01) 面が配向したエピタキシャル膜である。ただし、 応力によって結晶が変形して、正方晶など、立方晶や六

1)配向の金属薄膜を形成するためには、その下に設けるR-Zr系酸化物薄膜は、(111)配向であっても(001)配向であってもよい。いずれの場合も、金属薄膜は(111)配向となる。また、(0001)配向の金属薄膜を形成するためには、通常、その下に設けるR-Zr系酸化物薄膜を(111)配向とすることが好ましいが、(001)配向とした場合でも、金属薄膜を(0001)配向とすることは可能である。

17

【0090】金属薄膜を設ける位置は特に限定されず、図1の(b)、(c)および(d)に示すように、表面 10層上、表面層中、バッファ層と表面層との間、バッファ層中のいずれであってもよく、適用される電子デバイスに応じて適宜決定すればよい。

【0091】金属薄膜は、Pt、Ir、Os、Re、Pd、Rh およびRu の少なくとも1 種を主成分とすることが好ましく、これらの金属の単体またはこれらの金属を含む合金から構成されることが好ましい。なお、Pt 、Ir、Pd およびRh は立方晶となり、Os、Re およびRu は六方晶となる。

【0092】金属薄膜の厚さは用途により異なるが、好ましくは $5\sim500\,\mathrm{nm}$ 、より好ましくは $50\sim150\,\mathrm{nm}$ であり、結晶性、表面性を損なわない程度に薄いことが好ましい。より具体的には、反射鏡として十分に機能させるためには、厚さを $30\,\mathrm{nm}$ 以上とすることが好ましく、 $100\,\mathrm{nm}$ 以下の厚さで十分な反射能が得られる。また、電極として十分に機能させるためには、厚さを $50\sim500\,\mathrm{nm}$ とすることが好ましい。

#### 【0093】 窒化物半導体装置

本発明の電子デバイス用基板を窒化物半導体装置に適用する場合、窒化物からなる表面層を前述したように半導 30体化する構成とすることが好ましいが、必要に応じ、表面層上に窒化物半導体層を形成する構成としてもよい。そして、さらに電極などを付加して窒化物半導体装置を構成する。

【0094】窒化物からなる表面層上にさらに窒化物半導体層を設ける理由は、以下のとおりである。窒化物からなる表面層を形成する際に、基板温度が高いと成長核を均一に形成することが比較的難しくなるため、良好な表面性が得られにくくなる。一方、基板温度が低いと、成長核が均一に形成されても結晶性を良好とすることが40比較的難しくなる。したがって、単一の窒化物薄膜からなる表面層において、良好な表面性と高結晶性とを両立させることが困難な場合には、窒化物からなる表面層を比較的低温で形成して下地とした後、その上に窒化物半導体層を比較的高温で形成すればよい。この場合において、表面層と窒化物半導体層とは組成が異なっていてもよく、同じであってもよい。

【0095】窒化物半導体層は、半導体化したA1Ga InN系薄膜と同様に形成することができる。

【0096】窒化物半導体層の厚さは、その機能によっ 50 度が200℃以上であれば、結晶性の十分に良好な表面

ても異なるが、通常、2nm~5μm程度とする。

【0097】本発明の電子デバイス用基板を利用した窒化物半導体装置の用途は特に限定されず、窒化物半導体層の高結晶性および平坦性を利用した各種用途に好ましく適用できる。具体的には、例えば、1層の窒化物半導体層上にショットキー電極を形成してショットキーダイオードを構成したり、複数の窒化物半導体層を設けてpn接合を形成し、ダイオード、トランジスタ、太陽電池等を構成したり、さらに活性層を設けて発光ダイオードを構成したり、共振構造としてレーザーダイオードを構成したりすることができる。

【0098】本発明の電子デバイス用基板を発光ダイオードに適用したときの構成例を、図3に示す。

【0099】図3に示す発光ダイオードは、本発明の電子デバイス用基板20の表面層 [(0001)配向GaN薄膜]上に、窒化物半導体層を含む膜構造体を形成したものである。この膜構造体は、電子デバイス用基板20側から、Siを高濃度ドープした n型GaN(0001)成長膜からなる n型コンタクト層104、Siをドープした n型Alo.3Gao.7N膜からなる第2のn型クラッド層105、Siをドープした n型Ino.01Gao.99N膜からなる第1のn型クラッド層106、ノンドープのIno.05Gao.95N膜からなる活性層107、Mgをドープした p型Ino.01Gao.99N膜からなる第1のp型クラッド層108、Mgをドープした p型Alo.3Gao.7N膜からなる第2のp型クラッド層109、Mgをドープした p型GaN膜からなる p型コンタクト層110を含む。

【0100】このような発光ダイオードを形成する際には、膜構造体中のp型層の半導体特性を向上させるため、各層形成後にアニールすることが好ましい。アニール後、エッチングにより所定の位置のn型コンタクト層を露出させ、また、p型コンタクト層上にはAuからなる正電極111を、n型コンタクト層上にはAlからなる負電極112を蒸着法等により形成した後、基板を素子単位に分離して、発光ダイオードとする。

#### 【0101】<u>製造方法</u>

本発明の電子デバイス用基板を製造するに際し、各薄膜の形成方法は特に限定されないが、バッファ層および金属薄膜の形成には、本出願人による特開平8-109099号公報に記載された方法に準じて蒸着法を用いることが好ましい。また、表面層の形成には、スパッタリング法、MOVPE(有機金属気相成長)法またはMBE(分子線エピタキシー)法を用いることが好ましく、特に、スパッタリング法を用いることが好ましい。MOVPE法では基板温度を1000℃程度と高くする必要があるが、本発明者らの実験によれば、スパッタリング法では基板温度600℃程度で高結晶性の表面層の形成が可能であり、さらに低温であっても、具体的には基板温度600℃程度で高結晶性の表面層の形成が可能であり、さらに低温であっても、具体的には基板温度の100℃に関する表面

(11)

10

20

層が形成できる。また、スパッタリング法はMOVPE 法と異なり、薄膜の内部応力を多種類の条件、例えばガス圧、基板-ターゲット間距離、入力パワーなどによって自在に制御できるので、内部応力を小さくすることが容易である。

【0102】バッファ層および表面層と、必要に応じて設けられる金属薄膜とからなる薄膜積層体が設けられる基板には、通常、Si単結晶ウエハを用いる。Si単結晶ウエハは、大面積化、例えば10cm²以上の面積とすることが容易で、しかも単結晶としては極めて安価なので、本発明の電子デバイス用基板は製造コストを極めて低くすることができる。現状では2~8インチのSiウエハを用いた半導体プロセス、特に6インチタイプが主流であるが、本発明の電子デバイス用基板の製造に際してはこのような半導体プロセスが利用可能である。なお、マスク等を用いて、ウエハの一部だけに薄膜積層体を形成する構成としてもよい。

【0103】本発明の電子デバイス用基板では、基板表面、すなわちバッファ層形成面が浅く(例えば深さ5nm程度以下)酸化されて、SiO₂などの酸化層が形成されていることがある。このような酸化層は、薄膜積層体中に存在する酸化物中の酸素が基板表面に拡散することにより形成される。また、薄膜積層体形成時に、形成方法によっては基板表面が酸化されるが、このとき生じた酸化層が残留して上記酸化層となることもある。

[0104]

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明 をさらに詳細に説明する。

【0105】実施例1

- 1. Si(111)基板、
- 2. AMnO3系薄膜(HoMnO3薄膜)、
- 3. 表面層 (GaN薄膜)

の順で薄膜が積層された電子デバイス用基板 20 を、以下の手順で作製した。

【0106】Si(111)基板には、表面が(111)面となるように切断して鏡面研磨したSi単結晶ウエハ(直径2インチの円形、厚さ $300\mu$ 回)を用いた。研磨表面は、40%フッ化アンモニウム水溶液によりエッチング洗浄した。

【0107】次に、図4に示す蒸着装置1を用い、その 40 真空槽1a内に設置された、回転軸4およびモータ5による回転機構と、ヒータ6による加熱機構とを備えた基板ホルダ3に、単結晶基板2を固定し、真空槽内を10 -GTOTTまで油拡散ポンプにより排気した。次に、基板洗浄面をSi酸化物により保護するために、まず、基板を20rpmで回転させ、酸化性ガス供給装置7の酸化性ガス供給ノズル8から、酸素を基板付近に25cc/分の割合で導入しながら、600℃に加熱した。これにより熱酸化が生じて、基板表面に厚さ約1nmのSi酸化物層が形成された。

【0108】次いで、基板を900℃に加熱し、20rpmで回転させると共にノズルから酸素ガスを25cc/分の割合で導入しながら、Mn蒸発部9と希土類元素蒸発部10とからそれぞれ金属Mnと金属Hoとを、Ho/Mn(原子比)が1.0となるように制御しながら蒸発させて、基板表面に供給した。これにより、前工程で形成したSi酸化物の還元とHoMnO₃膜の形成とを、続けて行った。このHoMnO₃薄膜の厚さは、15mmとした。

【0109】このHoMnO $_3$ 薄膜を、RHEEDにより評価した。図5に、この薄膜のRHEEDパターンを示す。電子線の入射方法はSi基板の[110]方向とした。図5に示すように、薄膜表面の回折パターンは、完全にストリークであるパターンである。この完全にストリークであるパターンは、このHoMnO $_3$ 薄膜が結晶性、表面性に優れるものであることを表している。このパターンとX線回折による評価とから、このHoMnO $_3$ 薄膜が六方晶であって、c面配向のエピタキシャル膜であることが確認できた。また、この薄膜表面のほぼ全体にわたる10箇所において、JIS B 0610による十点平均粗さR z(基準長さL:500nm)を測定したところ、平均で0.50nm、最大で0.80nm、最小で0.08nmであり、分子レベルで平坦であることが確認された。

【0110】次に、HoMnO₃薄膜を表面に有する基板を、900℃に加熱しながら20rpmで回転させた。このとき、ECRラジカル窒素源から窒素ガスを25cc/分の割合で基板近傍に導入しながら、金属Gaを蒸発源から蒸発させて基板表面に供給することにより、厚さ20nmのGaN薄膜を成長させ、電子デバイス用基板を得た。

【0111】このGaN薄膜を、RHEEDにより評価した。図6に、このGaN薄膜のRHEEDパターンを示す。電子線の入射方法はSi基板の[110]方向とした。図6は、バッファ層であるHoMnO₃薄膜上に、GaN薄膜がエピタキシャル成長していることを示している。また、このパターンとX線回折による評価とから、このGaN薄膜が六方晶であって、c面配向のエピタキシャル膜であることが確認できた。

40 【0112】<u>実施例2</u>

実施例1で使用したSi単結晶基板を用いて、

- 1. Si(111)基板、
- 2. R-Zr系酸化物薄膜 (ZrO₂薄膜)、
- 3. AMnO<sub>3</sub>系薄膜(HoMnO<sub>3</sub>薄膜)、
- 4. 表面層 (GaN薄膜)

の順で薄膜が積屑された電子デバイス用基板を、以下の 手順で作製した。

【0113】ZrO₂薄膜の形成は、本出願人による特開平8-109099号公報に記載された方法に準じ 50 て、以下の手順で行った。 【0114】まず、実施例1と同様にして、基板表面に厚さ約1mmのSi酸化物層を形成した。

【0115】次いで、基板を900℃に加熱し、20 rpmで回転させると共にノズルから酸素ガスを25 cc/分の割合で導入しながら、金属Z r を蒸発させて基板表面に供給した。これにより、前工程で形成したS i 酸化物の還元とZ r O 2 薄膜の形成とを行った。このZ r O 2 薄膜の厚さは、10 nmとした。

【0116】この $ZrO_2$  薄膜についてX線回折を行ったところ、 $ZrO_2$ の(111)ピークが明瞭に観察され、単一配向性の高結晶性の膜であることがわかった。この(111)反射のロッキングカーブの半値幅は $0.7^\circ$ (Si基板の反射を含む実測値)であり、配向性に優れることも確認できた。また、この $ZrO_2$  薄膜を、RHEEDにより評価した。その結果、この薄膜を、RHEEDにより評価した。その結果、この薄膜表面の回折パターンは、完全にストリークであるパターンは、この $ZrO_2$  薄膜が結晶性、表面性に優れるものであることを示している。また、この薄膜表面のほぼ全体にわたる10箇所において、JISB0610による十点平均粗さRz(基準長さL:500m)を測定したところ、平均で0.80m、最大で1.00m、最小で0.08mであり、分子レベルで平坦であることが確認された。

【0117】なお、 $ZrO_2$ 薄膜に替えて希土類元素酸化物薄膜を形成し、同様に結晶性と表面性とを評価したところ、 $ZrO_2$ 薄膜と同等の結果が得られた。ただし、 $ZrO_2$ と希土類元素酸化物との固溶体からなる薄膜を形成した場合には、表面性がやや悪くなった。また、 $ZrO_2$ 薄膜およびYSZ(Yにより安定化したジルコニウム)薄膜の抵抗率を測定した結果、 $ZrO_2$ 薄膜はYSZ薄膜に比べ 5 倍の高抵抗を示し、絶縁性に優れることが確認された。

【0118】次に、 $ZrO_2$ 薄膜上に、厚さを50nmとしたほかは実施例1と同様にして $HoMnO_3$ 薄膜を形成した。

【0119】この $HoMnO_3$ 薄膜を、X線回折および RHEEDにより評価した。この結果、この薄膜は六方晶で c 面配向であり、かつエピタキシャル膜であること が確認された。

【0120】その後、実施例1と同様にしてGaN薄膜 40を形成して電子デバイス用基板とし、このGaN薄膜を実施例1と同様にして評価したところ、六方晶c面配向のエピタキシャル膜であることが確認された。

#### 【0121】実施例3

表面が(100)面となるように切断、鏡面研磨したSi単結晶からなるSi(100)基板と、表面が(111)面となるように切断、鏡面研磨したSi単結晶からなるSi(111)基板とを準備し、これらの基板の表面を、40%フッ化アンモニウム水溶液によりエッチング洗浄した。なお、上記単結晶基板は、すべて直径2イ

ンチの円形であり、厚さは $300\mu$ mである。これらの基板を用いて、

22

- 1. Si (100) 基板またはSi (111) 基板、
- 2. R-Zr系酸化物薄膜 (ZrOz薄膜)、
- 3. 金属薄膜 (Pt薄膜)、
- 4. AMnO<sub>3</sub>系薄膜 (HoMnO<sub>3</sub>薄膜)、
- 5. 表面層 (GaN薄膜)

の順で薄膜が積層された電子デバイス用基板を、以下の 手順で作製した。

10 【0122】Si単結晶基板の表面処理およびZrO<sub>2</sub> 薄膜の形成は、実施例2と同様にして行った。

【0123】 $2rO_2$ 薄膜についてX線回折を行ったところ、Si(100)基板上の $ZrO_2$ 薄膜では、蛍石構造の(002)ピークが明瞭に観察され、基板の結晶構造、対称性を反映した方位に強く配向した結晶膜が得られたことが確認された。一方、Si(111)基板上の $ZrO_2$ 薄膜では、実施例2と同じ結果が得られた。

【0124】また、各 $2rO_2$  薄膜をRHEEDにより評価したところ、回折パターンがシャープなストリーク 状になっていることから、膜は単結晶で、その表面は原子レベルで平坦であることが確認された。また、これら 2種の $2rO_2$  薄膜表面のほぼ全体にわたる10箇所において、JIS B 0610による十点平均粗さRz (基準長さ L:500nm)を測定したところ、Si (100)基板上の $2rO_2$  (001)薄膜では、平均で0.70nm、最大で0.95nm、最小で0.10nmであり、Si (11)基板上の $2rO_2$  (111)薄膜では、平均で0.80nm、最大で1.00nm、最小で0.08nmであり、いずれも分子レベルで平坦であった。

【0125】次に、ZrO₂薄膜を表面に有する各基板を700℃に加熱し、20rpmで回転させながら、厚さ100nmのPt薄膜を形成した。

【0126】得られた各Pt薄膜についてX線回折を行ったところ、Si(100)基板を用いた場合とSi(111)基板を用いた場合のいずれにおいてもPt

(111) ピークが明瞭に観察され、どちらの基板を用いた場合でも、結晶構造、対称性を反映した方位に強く配向したPt(111) 単一配向膜が得られていることがわかった。

【0127】また、各Pt薄膜をRHEEDにより評価した結果、回折パターンがシャープなストリーク状になっていることから、両Pt薄膜ともにエピタキシャル膜であることがわかった。

【0128】なお、 $ZrO_2$ 薄膜に替えて希土類元素酸化物薄膜を形成したところ、Si(100)基板を用いた場合でもSi(111)基板を用いた場合でも希土類元素酸化物薄膜は(111)配向のエピタキシャル膜となり、表面性は $ZrO_2$ 薄膜と同様となった。そして、この希土類元素酸化物薄膜の上にPt 薄膜を上記条件に50 より形成したところ、 $ZrO_2$ 薄膜の上に形成されたP

50

23

t 薄膜と全く同様な結晶性、表面平坦性を有するP t (111) 薄膜が得られた。

【0129】次に、Pt 薄膜上に、厚さを300nmとしたほかは実施例1と同様にして $HoMnO_3$  薄膜を形成した。

【0130】各 $HoMnO_3$ 薄膜をX線回折により評価した結果、Si(100)基板を用いた場合もSi(111)基板を用いた場合も六方晶のC面反射ピークだけが検出され、単一配向膜であることがわかった。また、両薄膜共にRHEEDにおける回折パターンはストリー 10クパターンであり、エピタキシャル膜であることがわかった。

【0131】なお、 $ZrO_2$ 薄膜に替えて、 $ZrO_2$ と希 土類元素酸化物との固溶体からなる薄膜を形成した場合 には、表面性がやや悪くなった。また、Pt 薄膜に替え てIr 薄膜など他の金属薄膜を介在させた場合は、Pt薄膜の場合と同様な結果が得られることが確認できた。

【0132】その後、実施例1と同様にしてGaN薄膜を形成して電子デバイス用基板とし、各GaN薄膜を実施例1と同様にして評価したところ、六方晶c面配向のエピタキシャル膜であることが確認された。

#### 【0133】 実施例4

金属薄膜上の $AMnO_3$ 系薄膜( $HoMnO_3$ 薄膜)を、厚さ30nmのR-Zr系酸化物薄膜( $ZrO_2$ 薄膜)に替えたほかは実施例3と同様にして、電子デバイス用基板を作製した。すなわち、金属薄膜がR-Zr系酸化物薄膜に挟まれた構成とした。

【0134】これらの電子デバイス用基板のうちSi(100)基板を用いたものでは、Si(100)//GaN(0001)かつSi(110)//GaN(1-100)となっていることが、RHEEDおよびX線回折により確認できた。すなわち、Si基板の劈開面とGaN薄膜の劈開面とが一致していることが、確認できた。

実施例1で使用したSi単結晶基板を用いて、

1. Si(111)基板、

【0135】<u>実施例5</u>

- 2. R-Zr系酸化物薄膜 (ZrO₂薄膜)、
- 3. 表面層 (A I N薄膜)

の順で薄膜が積層された電子デバイス用基板を、以下の 手順で作製した。

【0136】Si単結晶基板の表面処理およびZrO<sub>2</sub> 薄膜の形成は、実施例2と同様にして行った。

【0137】次に、 $ZrO_2$ 薄膜上に、厚さ $2\mu$ mのAlN薄膜を形成した。AlN薄膜の形成には、 $N_2$ 雰囲気中におけるRFマグネトロンスパッタリング法を用いた。ターゲットには金属Alを用い、基板温度は600で、 $N_2$ ガス圧は0.25Pa、RFパワーは800Wとした。

【0138】このAIN薄膜についてX線回折を行った ところ、AINの(0002)ピークが明瞭に観察さ れ、単一配向性のウルツァイト型の高結晶性の膜であることがわかった。この(0002)反射のロッキングカーブの半値幅は1.9°であり、配向性に優れることも確認できた。

【0139】また、このAIN 薄膜を、RHEEDにより評価した。RHEEDにおける回折パターンは、基板を面内において回転させたときに図7のパターンと図8のパターンとが回転角 $30^\circ$  ごとに交互に現れるものであった。このパターンから、このAIN 薄膜がエピタキシャル膜であることがわかる。

【0140】このA1N 薄膜表面のほぼ全体にわた010箇所において、JIS B 0610による十点平均粗さRz(基準長さL:500nm)を測定したところ、平均で2.5nm、最大で5nm、最小で1.0nmであり、平坦であることが確認された。

#### 【0141】<u>実施例6</u>

実施例1で使用したSi単結晶基板を用いて、

- 1. Si(111) 基板、
- 2. R-Zr系酸化物薄膜 (ZrO₂薄膜)、
- 3. 金属薄膜(P t 薄膜)、
- 4. 表面層 (ZnO薄膜)

の順で薄膜が積層された電子デバイス用基板を、以下の 手順で作製した。

【0142】ZrO2薄膜の形成までは、実施例4と同

【0144】次いで、Pt薄膜上に、厚さ1μmのZn 〇薄膜を形成した。Zn〇薄膜の形成には、Ar+O<sub>2</sub> 40 雰囲気中におけるRFマグネトロンスパッタリング法を 用いた。ターゲットにはZn〇を用い、基板温度は50 0℃、O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>)は10%、ガス圧は0.4P a、RFパワーは150Wとした。

【0145】このZnO薄膜についてX線回折を行ったところ、ZnOの(0002)ピークが明瞭に観察され、単一配向性のウルツァイト型の高結晶性の膜であることがわかった。この(0002)反射のロッキングカーブの半値幅は0.99°であり、配向性に優れることも確認できた。

【0146】また、このZnO薄膜を、RHEEDによ

24

り評価した。RHEEDにおける回折パターンは、基板 を面内において回転させたときに図9のパターンと図1 0のパターンとが回転角30°ごとに交互に現れるもの であった。このパターンから、このZn〇薄膜がエピタ キシャル膜であることがわかる。

【0147】この2n〇薄膜表面のほぼ全体にわたる1 0箇所において、JIS B 0610による十点平均粗さR z (基準長さL:500nm) を測定したところ、平均で 8. 5 nm、最大で10 nm、最小で2 nmであり、平坦であ ることが確認された。

【0148】実施例7

実施例3で使用したSi(100)基板とSi(11 1)基板とを用いて、

- 1. Si(100) 基板またはSi(111) 基板、
- 2. R-Zr系酸化物薄膜(Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜)、
- 3. 表面層 (GaN薄膜)

の順で薄膜が積層された電子デバイス用基板を、以下の 手順で作製した。

【0149】まず、実施例1と同様にして各基板表面に Si酸化物層を形成し、次いで、金属Zrの替わりに金 20 平坦性の評価において同様な結果が得られた。 属Prを用いたほかは実施例1と同様にして、Pr2O3 薄膜を形成した。Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜の厚さは10nmとした。

【0150】異なる基板上に形成されたこれらのPr2  $O_3$ 薄膜についてX線回折を行ったところ、 $S_i$  (10 0) 基板を用いた場合にはPr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の希土類C型構造の (222) ピークが明瞭に観察され、強く配向した結晶 膜が得られたことが確認された。一方、Si (111) 基板を用いた場合にも、同様に(222)ピークが明瞭 に観察され、基板の結晶構造、対称性を反映した方位に 強く配向した結晶膜が得られたことが確認された。ま た、各Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜をRHEEDにより評価したとこ ろ、回折パターンがシャープなストリーク状になってい ることから、膜は単結晶で、その表面は原子レベルで平 坦であることが確認された。また、これら2種のPr<sub>2</sub> O<sub>3</sub>薄膜表面のほぼ全体にわたる10箇所において、JIS B 0610による十点平均粗さRz (基準長さL:500n m) を測定したところ、Si (100) 基板上のPr<sub>2</sub>O 3(111)薄膜では、平均で0.70nm、最大で0. 95nm、最小で0.10nmであり、Si(111) 基板 上のPr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(111) 薄膜では、平均で0.80nm、 最大で1.00nm、最小で0.08nmであり、いずれも

【0151】次に、各Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜上に、厚さ1μmの GaN薄膜を形成した。GaN薄膜の形成には、Na雰 囲気中におけるRFマグネトロンスパッタリング法を用 いた。ターゲットには金属Gaを用い、基板温度は50 0℃、N<sub>2</sub>ガス圧は0.25Pa、RFパワーは300Wと した。

分子レベルで平坦であった。

【0152】Si(111) 基板上に形成したGaN薄 膜についてX線回折を行ったところ、GaNの(000 50 1) ピークが明瞭に観察され、単一配向性のウルツァイ ト型の高結晶性の膜であることがわかった。この(00 01) 反射のロッキングカーブの半値幅は1.9°(S i 基板の反射を含む実測値) であり、配向性に優れるこ とも確認できた。

26

【0153】また、Si(111) 基板上に形成したG aN薄膜を、RHEEDにより評価した。RHEEDに おける回折パターンは、基板を面内において回転させた ときに図11のパターンと図12のパターンとが回転角 30°ごとに交互に現れるものであった。このパターン から、このGaN薄膜がエピタキシャル膜であることが わかる。

【0154】Si(111) 基板上に形成したGaN薄 膜表面のほぼ全体にわたる10箇所において、JISB06 10による十点平均粗さRz (基準長さL:500nm)を 測定したところ、平均で0.9nm、最大で1.5nm、最 小で0.5nmであり、平坦であることが確認された。

【0155】なお、Si(100) 基板上に形成したG aN薄膜においても、X線回折、RHEEDおよび表面

【0156】これらの電子デバイス用基板のうちSi (100) 基板を用いたものでは、Si(100) //G aN (0001) かつSi (110) //GaN (1-1 00)となっていることが、RHEEDおよびX線回折 により確認できた。すなわち、Si基板の劈開面とGa N薄膜の劈開面とが一致していることが、確認できた。 【0157】実施例8

実施例1で使用したSi単結晶基板を用いて、

- 1. Si(111) 基板、
- 30 2. NaCl型窒化物薄膜(ZrN薄膜)、
  - 3. 表面層 (InN薄膜)

の順で薄膜が積層された電子デバイス用基板を、以下の 手順で作製した。

【0158】図4に示す蒸着装置を用い、真空槽内を1 0-6Torrまで油拡散ポンプにより排気し、基板を900 ℃に加熱して20rpmで回転させると共にノズルから窒 素ガスを10cc/分の割合で導入しながら、金属Zrを 蒸発させて基板表面に供給し、ZrN薄膜を形成した。 このZrN薄膜の厚さは、10nmとした。

【0159】このZrN薄膜についてX線回折を行った ところ、2rNの(111)ピークが明瞭に観察され、 単一配向性の髙結晶性の膜であることがわかった。この (111) 反射のロッキングカープの半値幅は0.78 ° であり、配向性に優れることも確認できた。

【0160】また、このZrN薄膜を、RHEEDによ り評価した。その結果、このZrN薄膜表面の回折パタ ーンは、ストリークであるパターンであった。このスト リークであるパターンは、このZrN薄膜が結晶性、表 面性に優れるものであることを示している。

【0161】次に、ZrN薄膜上に、厚さ1μmのIn

N薄膜を形成した。 In N薄膜の形成には、 $N_2$ 雰囲気中におけるRFマグネトロンスパッタリング法を用いた。ターゲットには金属Alを用い、基板温度は600  $\mathbb{C}$ 、 $N_2$ ガス圧は0.25 Pa、RFパワーは300 Wとした。

【0162】このInN 薄膜についてX 線回折を行ったところ、InNの(0002) ピークが明瞭に観察され、単一配向性のウルツァイト型の高結晶性の膜であることがわかった。この(0002) 反射のロッキングカーブの半値幅は0.99° であり、配向性に優れること 10も確認できた。

【0163】また、このInN薄膜を、RHEEDにより評価した。RHEEDにおける回折パターンは、基板を面内において回転させたときに図13のパターンと図14のパターンとが回転角30° ごとに交互に現れるものであった。このパターンから、このInN 薄膜がエピタキシャル膜であることがわかる。

【0164】 実施例9

実施例1で使用したSi単結晶基板を用いて、

- 1. Si(111)基板、
- 2. AIO<sub>x</sub>系薄膜 (AIO<sub>x</sub>薄膜)、
- 3. 表面層 (GaN薄膜)

の順で薄膜が積層された電子デバイス用基板を、以下の 手順で作製した。

【0165】まず、実施例1と同様にして、基板表面に 厚さ約1nmのSi酸化物層を形成した。

【0166】次いで、基板を900℃に加熱し、20rpmで回転させると共にノズルから酸素ガスを25cc/分の割合で導入しながら、金属AIを蒸発させて基板表面に供給した。これにより、前工程で形成したSi酸化物の還元とAIOx薄膜の形成とを行った。このAIOx薄膜の厚さは、10mmとした。

【0167】この $A \mid O_x$  薄膜をX 線回折により分析したところ、 $\gamma - A \mid_2 O_3$  型の結晶構造を有する(11)配向膜であることがわかった。

【0168】また、この $A \perp O_x$  薄膜を、RHEEDにより評価した。その結果を図15に示す。この薄膜表面の回折パターンは、完全にストリークであるパターンであった。この完全にストリークであるパターンは、この $A \perp O_x$  薄膜が結晶性、表面性に優れるものであることを示している。また、この薄膜表面のほぼ全体にわたる10箇所において、JISB0610による十点平均粗さR2(基準長さL:500m)を測定したところ、平均で0.70m、最大で1.00m、最小で0.08mであり、分子レベルで平坦であることが確認された。

【0169】次に、 $COAIO_x$  薄膜上に、厚さ $2\mu$  mの CAN 薄膜を形成した。CAN 薄膜の形成には、CAN 期気中におけるCAN ドマグネトロンスパッタリング法を用いた。ターゲットには金属CAN を用い、基板温度はCAN をCAN をCAN

した。

【0170】このGaN薄膜のRHEEDにおける回折パターンは、基板を面内において回転させたときに図16のパターンと図17のパターンとが回転角30°ごとに交互に現れるものであった。このパターンから、このGaN薄膜がエピタキシャル膜であることがわかる。【0171】このGaN薄膜表面のほぼ全体にわたる10箇所において、JISB0610による十点平均粗さRz(基準長さL:500nm)を測定したところ、平均で1.5nm、最大で2nm、最小で0.7nmであり、平坦であることが確認された。

28

#### 【0172】実施例10

下記順序で薄膜を積層した電子デバイス用基板を作製したところ、下記結晶配向のエピタキシャル膜が得られた。なお、以下に示す  $(0\ 0\ 0\ 1)$  配向GaInAIN 系薄膜とは、AIN  $(0\ 0\ 0\ 1)$  薄膜、GaN  $(0\ 0\ 0\ 1)$  薄膜およびInN  $(0\ 0\ 0\ 1)$  薄膜である。

【0173】なお、ZnO(0001) 薄膜の形成は、蒸着法またはスパッタ法により行った。蒸着法では、基20 板を600℃に加熱して20rpmで回転させ、基板近傍にECRラジカル酸素源から酸素ガスを25cc/分の割合で導入しながら、金属Znを蒸発源から蒸発させて基板表面に供給することにより、膜形成を行った。スパッタ法における条件は、実施例6と同様とした。

【0174】また、(0001)配向GaInAIN系薄膜の形成も、蒸着法またはスパッタ法により行った。蒸着法では、基板を600℃に加熱して20rpmで回転させ、基板近傍にECRラジカル窒素源から窒素ガスを25cc/分の割合で導入しながら、原料金属を蒸発源から蒸発させて基板表面に供給することにより、膜形成を行った。スパッタ法における条件は、実施例5、7、8と同様とした。

【0175】なお、他の薄膜は、上記各実施例と同様にして形成した。

【0176】1. Si(111)基板、

- 2. HoMnO<sub>3</sub> (0001) 薄膜、
- 3. Pt (111) 薄膜、
- 4. (0001) 配向GaInAlN系薄膜 【0177】1. Si (111) 基板、
- 10 2. ZrO2(111)薄膜、
  - 3. HoMnO<sub>3</sub> (0001) 薄膜、
  - 4. Pt (111) 薄膜、
  - 5. HoMnO<sub>3</sub> (0001) 薄膜、
  - 6. (0001) 配向GaInAIN系薄膜 【0178】1. Si (111) 基板、
  - 2. ZrO2(111)薄膜、
  - 3. Pt (111) 薄膜、
  - 4. HoMnO<sub>3</sub> (0001) 薄膜、
  - 5. (0001) 配向GaInAIN系薄膜

【0179】1. Si (111) 基板、

- 2. ZrO2(111)薄膜、
- 3. Pt (111) 薄膜、
- 4. ZrO2(111) 薄膜、
- 5. HoMnO3 (0001) 薄膜、
- 6. (0001) 配向GaInAIN系薄膜
- 【0180】1. Si(111)基板、
- 2. Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(111)薄膜、
- 3. (0001) 配向GaInAIN系薄膜
- 【0181】1. Si(111) 基板、
- 2. ZrO2(111)薄膜、
- 3. Pt (111) 薄膜、
- 4. (0001) 配向GaInAIN系薄膜
- 【0182】1. Si(111)基板、
- 2. Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (111) 薄膜、
- 3. ZnO(0001) 薄膜または(0001) 配向GaInAlN系薄膜
- 【0183】1. Si(111) 基板、
- 2. ZrO<sub>2</sub>(111)薄膜、
- 3. ZnO(0001) 薄膜または(0001) 配向GaInAlN系薄膜
- 4. Pt (111) 薄膜、
- 5. (0001) 配向GaInAIN系薄膜
- 【0184】1. Si (111) 基板、
- 2. ZrO2(111) 薄膜、
- 3. ZnO(0001) 薄膜または(0001) 配向GaInAIN系薄膜、
- 4. Pt (111) 薄膜、
- 5. ZnO(0001) 薄膜または(0001) 配向G
- aInAIN系薄膜
- 【0185】1. Si (111) 基板、
- 2. ZrO2(111)薄膜、
- 3. Pt (111) 薄膜、
- 4. ZrO<sub>2</sub>(111) 薄膜、
- 5. ZnO (0001) 薄膜または (0001) 配向G a InAlN系薄膜
- 【0186】以上の実施例の結果から、本発明の効果が明らかである。

#### 【図面の簡単な説明】

- 【図1】(a)~(e)は、本発明の電子デバイス用基板の構成例を示す模式図である。
- 【図2】YSZ立方晶の格子定数を説明するための模式 図である。
- 【図3】窒化物半導体装置の一例であるLEDの構造を示す概略断面図である。
- 【図4】本発明の電子デバイス用基板の製造に用いられる蒸着装置の一例を示す図である。
- 【図5】結晶構造を示す図面代用写真であって、Si (111) 基板上に形成した $HoMnO_3$ 膜のRHEE Dパターンであり、電子線の入射方向はSi 単結晶 [110] 方向である。

【図6】結晶構造を示す図面代用写真であって、Si

(111) 基板/HoMnO<sub>3</sub>(0001) 構造上に形成したGaN薄膜のRHEEDパターンであり、電子線の入射方向はSi単結晶[110]方向である。

30

【図7】結晶構造を示す図面代用写真であって、Si (111) 基板/ $ZrO_2$ (111) 薄膜上に形成した AlN 薄膜のRHEEDパターンである。

【図8】結晶構造を示す図面代用写真であって、Si

(111) 基板/2rO2(111) 薄膜上に形成した

10 A 1 N薄膜のR H E E D パターンであり、電子線の入射 方向を、図7を基準として基板面内において30°回転 させた場合のものである。

【図9】結晶構造を示す図面代用写真であって、Si

(111) 基板/ZrO<sub>2</sub>(111) 薄膜/Pt (11

1) 薄膜上に形成した Zn O薄膜のRHEEDパターンである。

【図10】結晶構造を示す図面代用写真であって、Si (111) 基板/ZrO₂(111) 薄膜/Pt(11

1) 薄膜上に形成した Zn O薄膜のRHEEDパターン 20 であり、電子線の入射方向を、図9を基準として基板面 内において30°回転させた場合のものである。

【図11】結晶構造を示す図面代用写真であって、Si (111) 基板 $/Pr_2O_3$ (111) 薄膜上に形成した GaN 薄膜のRHEEDパターンである。

【図12】結晶構造を示す図面代用写真であって、Si (111) 基板/ $Pr_2O_3$  (111) 薄膜上に形成した GaN 薄膜のRHEEDパターンであり、電子線の入射 方向を、図11を基準として基板面内において30° 回転させた場合のものである。

30 【図13】結晶構造を示す図面代用写真であって、Si(111)基板/ZrN(111)薄膜上に形成したInN薄膜のRHEEDパターンである。

【図14】結晶構造を示す図面代用写真であって、Si (111) 基板/ZrN (111) 薄膜上に形成した InN 薄膜のRHEEDパターンであり、電子線の入射方向を、図13を基準として基板面内において30°回転させた場合のものである。

【図15】結晶構造を示す図面代用写真であって、Si (111) 基板上に形成したAIO<sub>x</sub>薄膜のRHEED 40 パターンである。

【図16】結晶構造を示す図面代用写真であって、Si (111) 基板/AlO<sub>x</sub>(111) 薄膜上に形成した GaN薄膜のRHEEDパターンである。

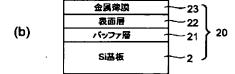
【符号の説明】

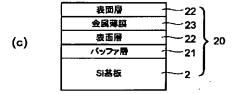
50 1 蒸着装置

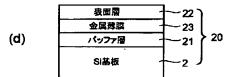
- 1 a 真空槽
- 2 基板
- 20 電子デバイス用基板
- 21 バッファ層
- 22 表面層
- 23 金属薄膜
- 3 ホルダ
- 4 回転軸
- 5 モータ
- 6 ヒータ
- 7 酸化性ガス供給装置
- 8 酸化性ガス供給ノズル

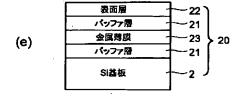
【図1】







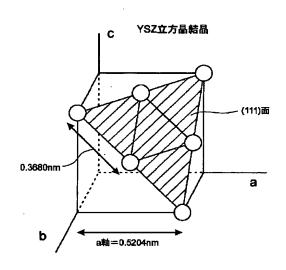




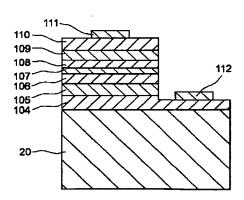
9 Mn蒸発部

- 10 希土類元素蒸発部
- 104 n型コンタクト層
- 105 第2のn型クラッド層
- 106 第1のn型クラッド層
- 107 活性層
- 108 第1のp型クラッド層
- 109 第2のp型クラッド層
- 110 p型コンタクト層
- 10 111 正電極
  - 112 負電極

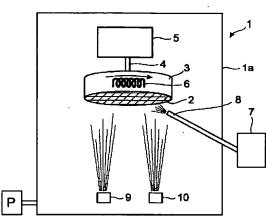
【図2】



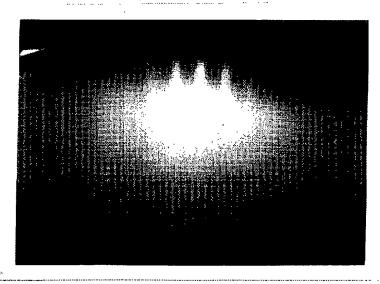
【図3】



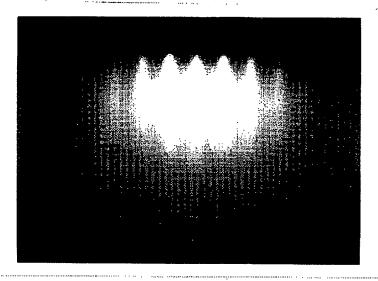




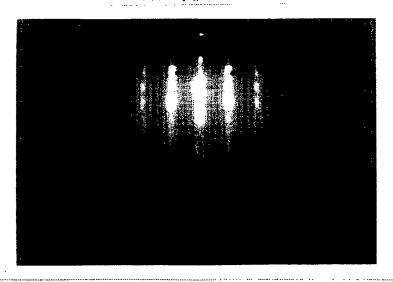
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】

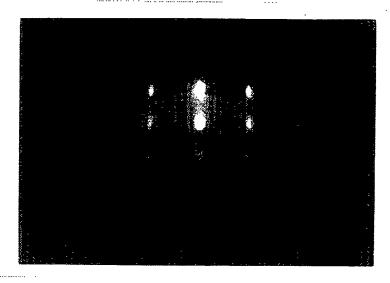
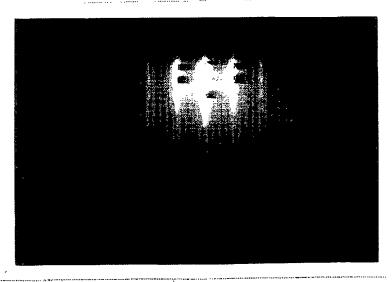
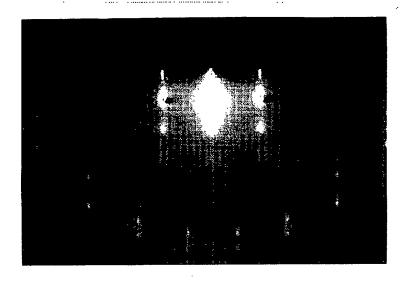


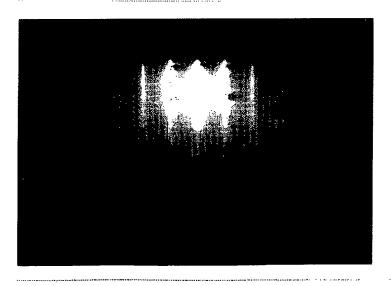
図91



【図10】

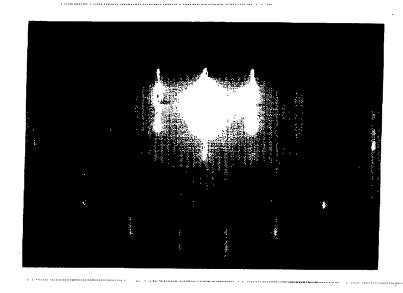


【図11】

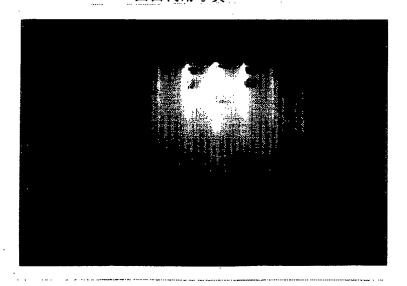


【図12】

図面代用写真

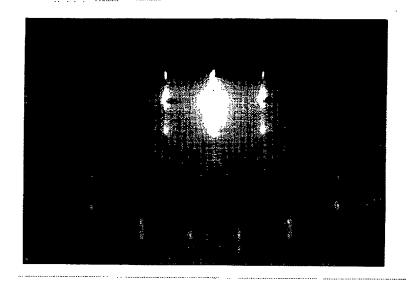


【図13】



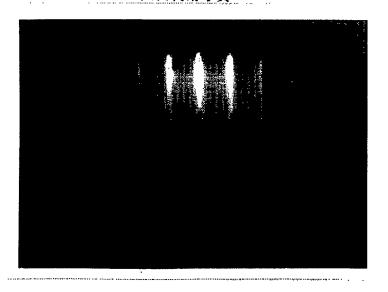
【図14】

図面代用写真

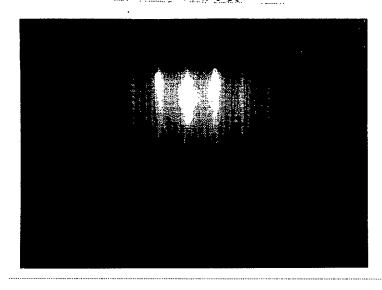


【図15】

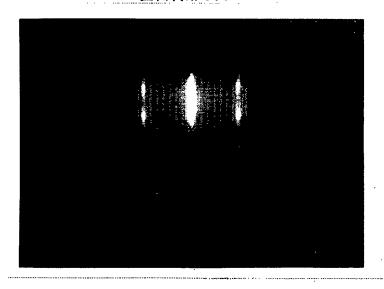
図面代用写真



[図16]



【図17】



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

11-260835

(43)Date of publication of application: 24.09.1999

(51)Int.CI.

H01L 21/365 H01L 21/20 H01L 21/203 H01L 33/00

(21)Application number: 10-167686

(71)Applicant: TDK CORP

(22)Date of filing:

01.06.1998

(72)Inventor: YANO YOSHIHIKO

**NOGUCHI TAKAO** 

(30)Priority

Priority number: 09202409

Priority date: 11.07.1997

Priority country: JP

10 16368

12.01.1998

JP

### (54) SUBSTRATE FOR ELECTRONIC DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a substrate for an electronic device, wherein an epitaxial film having a Wurzeit type crystal structure which can be used as a functional film of a semiconductor film, etc., or as a foundation of such a functional film existing on an Si substrate.

SOLUTION: This board has a surface layer on a surface of an Si single- crystal board with a buffer layer interposed and the buffer layer comprises at least any of an R-Zr oxide thin film containing oxide of a rare-earth element and/or zirconium oxide, an AMnO3 thin film which contains A (rare-earth element), Mn and O and has a hexagonal YMnO3 type structure, an AlO2 thin film containing AI and O and an NaCI type nitride thin film containing at least one kind of titanium nitride, niobium nitride and tantalum nitride and zirconium nitride. The surface layer contains a Wurzeit type oxide and/or nitride.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection] [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office